

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

DBP 1147214 21159
KL 12 11
INTERNAT. CL C 07c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTSCHRIFT 1147214

ANMELDETAG: 14. MÄRZ 1961

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 18. APRIL 1963

AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 31. OKTOBER 1963

STIMMT ÜBEREIN
MIT AUSLEGESCHRIFT

1147214 (B 61710 IV 6/12)

1

Es ist bekannt, daß man Ameisensäuremethylester erhält, wenn man Kohlenoxyd mit Methanol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimethylats unter Druck bei erhöhter Temperatur umsetzt. Die Umsetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung (etwa 5 Kg-Kalorien je Mol) und unter Ausfällung fester Stoffe, die im wesentlichen aus Alkali- oder Erdalkalikoholaten bestehen. Diese sind zwar in Methanol löslich, im Reaktionsprodukt jedoch unlöslich und fallen daher in dem Maße aus, in dem das Methanol zu Ameisensäuremethylester umgesetzt wird. Neben den Alkali- oder Erdalkalikoholaten werden auch Alkali- oder Erdalkaliformate bzw. -carbonate abgeschieden, wenn das Methanol nicht frei von Wasser ist bzw. das Kohlenoxyd noch Kohlendioxyd enthält. Bei der kontinuierlichen Durchführung der Umsetzung treten dadurch Schwierigkeiten auf, daß sich diese ausgeschiedenen Feststoffe im Reaktionsraum anreichern, sich auf den zur Abführung der Reaktionswärme erforderlichen Kühlflächen ablagern und zu Verstopfungen der Rohrleitungen und Ventile führen. Das Verfahren muß dann unterbrochen und die Apparatur gereinigt werden.

Man hat schon versucht, diese Ablagerungen dadurch zu vermeiden, daß man das als Katalysator verwendete Alkoholat bzw. das im Alkohol gelöste Alkalimetall in wesentlich kleinerer als der sonst üblichen Menge verwendet (deutsche Patentschrift 926 785). Bei dieser Arbeitsweise läßt sich zwar eine Ausbeute an Ester von 90 bis 95% der Theorie erhalten, jedoch sind die Raum-Zeit-Ausbeuten nicht befriedigend. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß das Umsetzungsgemisch zur Abführung der Reaktionswärme im Kreise geführt und außerhalb des Reaktionsgefäßes gekühlt werden muß. Ebenso ist es unbequem, daß das Reaktionsgemisch unter hohem Druck ständig gerührt werden muß, damit die sich ausscheidenden Feststoffe in Dispersion gehalten werden. Trotzdem kommt es auch bei dieser Arbeitsweise, insbesondere bei langerer Betriebsdauer, zu Betriebsstörungen als Folge von Ablagerungen von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen.

Man hat ferner versucht, die Abscheidungen in den Reaktionsgefäßen dadurch zu vermeiden, daß man den Umsetzungsgrad herabsetzt. So sind Verfahren bekannt, bei denen die Umsetzung im Gleichstrom (deutsche Patentschrift 880 588) oder im Gegenstrom (deutsche Patentschrift 863 046) nur bis zu einem Grade durchgeführt wird, bei dem mindestens so viel Alkohol unverändert bleibt, daß das als Katalysator verwendete Alkoholat in Lösung gehalten werden kann. Diese Verfahren haben wiederum den Nachteil,

10
15

15

20
25
30
35
40

45

dass man nur 30- bis 50%ige alkoholische Esterlösungen erhält und zur Gewinnung des reinen Esters große Mengen von nicht umgesetztem Alkohol abgetrennt werden müssen.

Schließlich ist aus der deutschen Patentschrift 1 046 602 ein Verfahren bekannt, bei dem man die Reaktion in zwei Stufen durchführt. In der ersten Stufe setzt man das Methanol unter Kühlung und bei turbulenter Strömung bis zu etwa 50 bis 75% Ester um und führt die Umsetzung in einer zweiten Stufe bei einer niedrigen Temperatur weiter. Dieses Verfahren bedeutet zwar eine Verbesserung der vorher beschriebenen Arbeitsweisen, und man kann die Herstellung von Ameisensäuremethylester auf diese Weise geraume Zeit durchführen, ohne daß man gezwungen ist, den Prozeß wegen Ablagerungen auf den Kühlflächen zu unterbrechen. Dies gelingt jedoch nur, wenn keine wesentlichen Schwankungen in der Zuführung der Ausgangsstoffe und der Kühlflüssigkeit sowie bei der Abführung der Reaktionsprodukte auftreten. Störungen werden z. B. durch eine ungleichmäßige Zuführung der Ausgangsstoffe, z. B. des Kohlenoxyds, infolge von Druckschwankungen im Leitungssystem sowie durch Schwankungen im Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe und in der Kühlwassertemperatur verursacht. Solche Einflüsse lassen sich in der Praxis auf die Dauer kaum vermeiden, und es war daher wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, das weniger anfällig ist und in einer einfachen Apparatur durchgeführt werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man Ameisensäuremethylester durch kontinuierliche Umsetzung von Methanol mit Kohlenoxyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkali- oder Erdalkalimethylats unter

erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in einem senkrecht stehenden kühlbaren Reaktionsraum, in dem Methanol und Kohlenoxyd zueinander im Gegenstrom geführt werden und die Umsetzung in mindestens zwei aufeinanderfolgenden, durch abnehmende Temperaturen gekennzeichneten Zonen durchgeführt wird, vorteilhaft erhält, wenn man das Kohlenoxyd in mindestens zwei Teilströme aufteilt, die dem Reaktionsraum in verschiedener Höhe zugeführt werden, und das Mengenverhältnis der Teilströme von Zeit zu Zeit kurzfristig ändert.

Nach dem neuen Verfahren läßt sich die kontinuierliche Herstellung von Ameisensäuremethylester auch bei den erwähnten unvermeidlichen Schwankungen, wie sie unter Betriebsbedingungen auftreten, lange Zeit durchführen, ohne daß der Betrieb infolge von Abscheidungen von Feststoffen auf den Kühlflächen unterbrochen werden muß. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man das Methanol bis zu 95 bis 97% umsetzen kann, ohne daß Abscheidungen des Katalysators zu Verstopfungen führen. Gegenüber manchen der bekannten Verfahren weist die neue Arbeitsweise die Vorteile auf, daß nur ein Reaktionsraum vorhanden sein muß, daß keine Pumpen zum Umrütteln des Reaktionsgemisches und keine Rührer benötigt werden. Auch unabhängige Kühlsysteme für die verschiedenen Umsetzungszonen sind nicht erforderlich. Schließlich wird auch Energie eingespart, weil das Methanol so weitgehend umgesetzt wird, daß eine Rückgewinnung der restlichen Anteile nicht erforderlich ist.

Man führt das neue Verfahren in einem senkrecht stehenden Reaktionsgefäß durch, das in seiner überwiegenden Länge mit Flüssigkeit gefüllt ist und nur im oberen Teil ein verhältnismäßig kleines Gaspolster besitzt, damit kein Flüssigkeitsdruck auftreten kann. Der Flüssigkeitsstand wird durch das Ablaßventil am unteren Ausgang des Gefäßes geregelt und möglichst gleichmäßig gehalten. Das Methanol, das praktisch wasserfrei sein soll und 0,12 bis 0,3 Molprozent eines Erdalkali- oder vorteilhaft eines Alkalimethylats enthält, wird von oben nach unten und das Kohlenoxyd im Gegenstrom dazu geführt. Der Druck, der vorteilhaft zwischen 150 und 200 at liegt, wird durch Regelung der Menge des zugeführten Kohlenoxys auf der einmal gewählten Höhe gehalten. Die Reaktionswärme leitet man zweckmäßig durch nur ein Kühlsystem, das sich über die gesamte Länge des Reaktionsraumes erstreckt, und bzw. oder durch einen Mantelkübler ab.

Es ist wesentlich, daß das Kohlenoxyd in mindestens zwei Teilströme aufgeteilt wird, die man dem Reaktionsraum in verschiedener Höhe zuführt. Man leitet zweckmäßig den Hauptteil des Kohlenoxys, d. h. etwa 80 bis 90% der Gesamtmenge, in den mittleren oder in den oberen Teil des Reaktionsraumes ein, beispielsweise auf halber Höhe des Reaktionsturms. Das restliche Kohlenoxyd wird dann an einer oder an mehreren unterhalb dieses Punktes gelegenen Stellen zugeführt. Im allgemeinen genügt es, wenn man das restliche Kohlenoxyd an nur einer weiteren Stelle, nämlich am unteren Ende des Reaktionsraumes, einbringt. Durch die Zuführung des Kohlenoxys in verschiedener Höhe wird bewirkt, daß die Umsetzung innerhalb des Reaktionsraumes in mehreren Zonen stattfindet. Auf diese Weise wird das Methanol in der ersten Zone, d. h. im wesentlichen oberhalb der Einführungsstelle der

Hauptmenge des Kohlenoxys, zu etwa 75 bis 85% umgesetzt, wobei die Temperatur etwa 30 bis 100° C beträgt. Die Umsetzung des restlichen Methanols geht in der oder in den folgenden Zonen bei abnehmender Temperatur vor sich. Das Reaktionsgemisch verläßt den Reaktionsturm an dessen unterem Ende mit einer Temperatur von 40 bis 60° C, nachdem bis zu 97% des Methanols umgesetzt sind.

Es ist ein wesentliches Kennzeichen des Verfahrens der Erfahrung, daß die Gleichförmigkeit der Reaktion von Zeit zu Zeit bewußt unterbrochen wird, indem man das Mengenverhältnis der Teilströme des Kohlenoxys kurzfristig und plötzlich ändert.

Man hält also eine bestimmte Verteilung des Kohlenoxys für eine verhältnismäßig lange Periode aufrecht, ändert diese Verteilung sprunghaft für einen wesentlich kürzeren Zeitraum und kehrt dann wieder zu der ursprünglichen oder einer ähnlichen Verteilung zurück. Wahrscheinlich hängt der vorteilhafte Einfluß dieser Maßnahme damit zusammen, daß die Feststoffe in den verhältnismäßig ruhigen Zonen, die sich dort ausbilden, wo die Zufuhr des Kohlenoxys vermindert oder eingestellt wird, absitzen und nach dem erneuten Umstellen des Kohlenoxys ausgeschleust werden können. Die Art und Weise, in der man die Änderung vornimmt, hängt von den besonderen Betriebsbedingungen ab, z. B. von der Größe und der Anordnung der Kühlflächen und von den Stellen, an denen man das Kohlenoxyd einleitet. Wenn man, wie oben erwähnt, die Hauptmenge des Kohlenoxys etwa auf halber Höhe und den Rest an mehreren, weiter unterhalb gelegenen Stellen oder am unteren Ende des Reaktionsturmes einführt, empfiehlt es sich, die Zuführung des Kohlenoxys in der Mitte des Reaktionsraumes im Abstand von einigen Stunden für einige Minuten stark zu drosseln, z. B. auf die Hälfte bis ein Zehntel der üblichen Menge, oder ganz zu unterbrechen. Es ist empfehlenswert, die Menge des weiter unten eingeleiteten Kohlenoxys entsprechend zu erhöhen, so daß die Gesamtmenge des Kohlenoxys konstant bleibt. Auf diese Weise wird auch der Reaktionsdruck am einfachsten aufrechterhalten. Die Drosselungen bzw. Unterbrechungen können periodisch erfolgen, z. B. regelmäßig alle 2 oder 3 Stunden. Es ist aber auch möglich, die Zuführung des Kohlenoxys in den mittleren Teil des Reaktionsturmes in ungleichmäßigen Abständen, z. B. zuerst nach 1, dann nach 3, 8 oder 12 Stunden, zu unterbrechen. Ebenso können die Zeiten, für die die Zuführung des Kohlenoxys in den mittleren Teil des Reaktionsraumes unterbrochen wird, gleich sein oder zwischen etwa 20 Sekunden und 10 Minuten schwanken.

Man kann auch in gleicher Weise die Zuführung des Kohlenoxys in den unteren Teil des Reaktionsraumes kurzfristig und plötzlich vermindern oder einstellen und dafür entsprechend mehr Kohlenoxyd weiter oben einleiten.

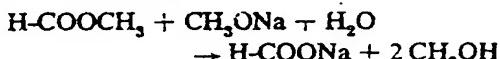
Wenn die Ableitung des Reaktionsgemisches am unteren Ende des Reaktionsraumes durch ein waagerechtes Rohr erfolgt, ist es empfehlenswert, die Strömungsgeschwindigkeit des abgeföhrten Produktes durch Wahl des Rohrdurchmessers so zu bemessen, daß das Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Verweilzeit gleich oder größer ist als die Sinkgeschwindigkeit der im Reaktionsprodukt enthaltenen Feststoffe, die in üblicher Weise in einem Standzylinder bestimmt werden kann.

Bei dem neuen Verfahren ist es von Vorteil, auch die Gleichmäßigkeit der Entnahme des Reaktionsproduktes zu unterbrechen, indem man das Ventil, mit dessen Hilfe die Menge des abgezogenen Reaktionsproduktes geregelt wird, von Zeit zu Zeit kurzfristig und plötzlich weiter oder ganz öffnet. Dies kann z. B. alle 10 bis 60 Minuten für 10 Sekunden bis 5 Minuten geschehen. Auch diese Maßnahme trägt dazu bei, das neue Verfahren unempfindlicher gegen Schwankungen in den Betriebsbedingungen zu machen.

Beispiel

In einem 12 m hohen Hochdruckturm mit einer lichten Weite von 1000 mm, der außen mit einem Kühlmantel umgeben und innen mit einem Bündel von Tauchrohren ausgestattet ist, die sich über die ganze Höhe des Turmes erstrecken, werden von oben ständig 3 m³ Methanol mit einem Gehalt von 0,3% Natrium in Form von Natriummethylat gepumpt. Im Gegenstrom hierzu wird etwa 98%iges Kohlenoxyd von unten eingeleitet, und zwar so daß 300 Nm³ je Stunde am unteren Ende des Turmes und 1400 bis 1450 m³ je Stunde in etwa 6 m Höhe eingeführt werden. Der Turm ist bis etwa 50 cm unterhalb des oberen Abschlusses mit Flüssigkeit gefüllt, deren jeweiliger Stand durch den Temperaturunterschied der Gas- und der Flüssigkeitsräume erkennbar ist. Die Einstellung des Flüssigkeitsstandes geschieht über eine radioaktive Anzeige, durch die das Ablaßventil am unteren Ende des Turmes geregelt wird. In der oberen Hälfte des Turmes wird eine Temperatur von 30 bis 90° C eingehalten, während die Flüssigkeit im unteren Teil auf etwa 50° C heruntergekühlt wird. Der Arbeitsdruck beträgt 200 atü und wird durch Regelung der Kohlenoxydzufuhr in den mittleren Teil des Reaktionsraumes konstant gehalten. Alle 4 Stunden wird die gesamte Kohlenoxydmenge 2 Minuten lang ganz unten eingeleitet, und alle halbe Stunde wird das Ablaßventil für die Dauer von 30

bis 50 Sekunden ganz geöffnet. Das Reaktionsprodukt läuft aus dem unteren Ende des Reaktionsraumes kontinuierlich in eine Blase, in der das Methylformiat abgetrieben und das Natriummethylat durch gleichmäßige Zugabe äquivalenter Mengen Wasser gemäß folgender Gleichung



in Natriumformiat und Methanol übergeführt wird. Das unter Druck im Rohprodukt gelöst gewesene und nunmehr entspannte Gasgemisch, das aus Kohlenoxyd und dessen Beimengungen (Wasserstoff und Stickstoff) besteht, wird über eine Tiefkühlranlage geleitet, um das darin enthaltene Methylformiat abzuscheiden. Man erhält auf diese Weise ständig etwa 4,3 t eines 95- bis 97%igen Methylformiates.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung Ameisensäremethylester durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenoxyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines Alkali- oder Erdalkalimethylats unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in einem senkrecht stehenden kühlabaren Reaktionsraum, in dem Methanol und Kohlenoxyd im Gegenstrom zueinander geführt werden und die Umsetzung in mindestens zwei aufeinanderfolgenden, durch abnehmende Temperaturen gekennzeichneten Zonen durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenoxyd in mindestens zwei Teilströme aufteilt, die dem Reaktionsraum in verschiedener Höhe zugeführt werden, und das Mengenverhältnis der Teilströme von Zeit zu Zeit kurzfristig ändert.

2. Verfahren nach Auspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des Reaktionsgemisches, die man dem Reaktionsraum laufend entnimmt, von Zeit zu Zeit kurzfristig erhöht.